

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Madis Lüsi

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE
GALVAANILISELT VAHETATUD PALLAADIUMKILEDEL JA
SUUREPINNALISTELE SÜSINIKMATERJALIDELE
ELEKTROSADESTATUD PALLAADIUMI NANOOSAKESTEL**

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: Heiki Erikson, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2017

Sisukord

Infoleht	3
Sissejuhatus	4
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine	5
1.2 Hapniku redutseerumine palladiumil.....	5
1.2 Hapniku redutseerumine bimetallilistel katalüsaatoritel	8
2. Eksperimentaalne osa	10
2.1 Elektroodide valmistamine	10
2.2 Elektroodide pinna morfoloogia uuringud	10
2.3 Elektrokeemilised mõõtmised	10
3. Tulemused ja arutelu	12
3.1 XPS mõõtmised PdCu kilel	12
3.2 Pd katalüsaatorite pinna morfoloogia	13
3.3 PdCu kilede tsüklilis-voltamperomeetrilised uuringud	15
3.4 Hapniku redutseerumine PdCu/GC elektroodidel	16
3.5 Erinevatele süsinikmaterjalidele sadestatud Pd elektrokeemiline iseloomustus	18
3.6 Hapniku redutseerumine elektrosadestatud Pd erinevatel süsinikmaterjalidel.....	19
Kokkuvõte	21
Summary	22
Kasutatud kirjandus	23

Infoleht

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine galvaaniliselt vahetatud pallaadiumkiledel ja suurepinnalistele süsinikmaterjalidele elektrosadestatud pallaadiumi nanoosakestel

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist galvaanilisel vahetusel saadud PdCu kiledel, kus vahetatav vasekiht omas nominaalseid paksusi 0,5-10 nm. Lisaks sellele iseloomustati erinevatele suurepinnalistele süsinikmaterjalidele elektrosadestatud Pd nanoosakesi. Pd osakesed sadenesid eelistatult süsinikmaterjali defektidele. Katalüsaatorite pinnamorfoloogiat iseloomustati skaneerivat elektronmikroskoobi abil. Saadud katalüsaatorid näitasid head elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumise reaktsioonil.

Märksõnad: hapniku redutseerumine, pallaadium, galvaaniline vahetus, suurepinnaline süsinikmaterjal, elektrosadestus

CERCS: P401 Elektrokeemia

Oxygen electroreduction on galvanically exchanged palladium films and electrodeposited palladium nanoparticles on carbon nanomaterials

In this study oxygen reduction reaction was investigated on PdCu films obtained by galvanically exchanging Cu layers. Deposited sacrificial layers had thicknesses between 0.5-10 nm. In the second part of this work palladium was deposited on different carbon nanomaterials, it was determined that the deposition is favoured on the defects covering carbon materials. Surface morphology of the catalysts was studied with scanning electron microscopy. The prepared catalysts showed good activity towards oxygen reduction reaction.

Keywords: Oxygen reduction, palladium, galvanic exchange, carbon nanomaterials, electrodeposition

CERCS: P401 Electrochemistry

Sissejuhatus

Hapniku redutseerumisreaktsioon on üks enim uuritud elektrokeemilisi reaktsioone. Üks põhilisi uurimissuundasid on seotud prootonvahetusmembraaniga kütuseelemendi arendamisega, kus katoodil toimuv reaktsioon on põhiline efektiivsuse langemise põhjustaja kütuseelementides, mistõttu on vaja leida uusi aktiivsemaid ja vastupidavamaid katalüsaatoreid.

Levinum katoodkatalüsaator, mida praegu kasutatakse kommersiaalselt on plaatina, kuid plaatina ei sobi laiaulatuslikeks rakendusteks tema kõrge hinna ja harulduse tõttu, mistõttu otsitakse sellele väärismetallile aktiivselt asendust.

Oma sarnaste omaduste tõttu võika üheks võimalikuks asendajaks olla pallaadium, mis on mõnevõrra odavam platinast, kuid maakoos tundub levinum element. Pallaadiumi aktiivsus hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel on madalam võrreldes platinaga, mistõttu on tema aktiivsuse ja stabiilsuse tõstmiseks uuritud mitmeid sulameid.

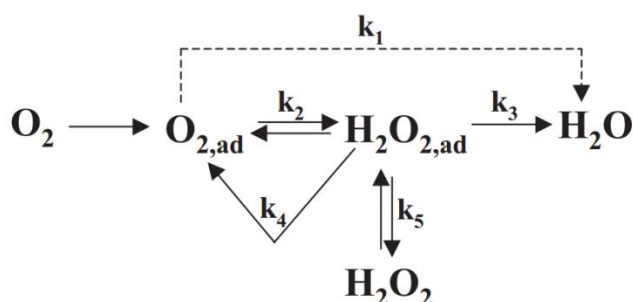
Peale sulamite on vaadeldud ka meetodeid kuidas saaks metalli võimalikult väikeste osakestena dispergeerida, selleks et saavutada sama metallikogusega suurem pind, mis osaleb reaktsioonis. Üks katalüsaatori dispergeerimisviise on tema kandmine mõnele suurepinnalisele süsinikmaterjalile, mis raskendab osakeste aglomeerumist. Lisaks osakeste suurusele on lähiaastatel vaadeldud ka osakeste kuju mõju hapniku elektrokeemilise redutseerumise reaktsioonile.

Kasutades pöörleva ketaselektroodi (PKE) meetodit, uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist galvaanvahetusel saadud PdCu kiledel, kus vahetatav vasekiht omas nominaalseid paksuseid 0,5 kuni 10 nm. Lisaks sellele uuriti hapniku redutseerumist erinevatele süsinikmaterjalidele elektrosadestatud pallaadiumi nanoosakestel ja võrreldi neid omavahel. Katalüsaatorite pinnamorfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumisreaktsioon on oluline prootonvahetusmembraaniga kütuseelementide (ingl k *proton exchange membrane fuel cell*, PEM-FC) arendamisel. Suurema osa aktivatsioonikadusid kütuseelemendi korral toimuvad katoodil aeglase kineetika tõttu, mis viib tööpotsentiaali ideaalse PEM-FC tasemelt sadu millivolte madalamale [1]. Hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel on kaks põhilist rada, mida mööda reaktsioon võib toimuda. Esimene rada on 2-elektroniline, kus hapnik redutseerub vesinikperoksiidiks, mis võib edasi redutseeruda veeks või laguneda hapnikuks ja veeks. Teine rada on 4-elektroniline ning hapnik redutseerub otse veeks. Nendele kahele põhirajale lisaks võib tekkida ka $O_2^{\cdot-}$ ja HO_2^- . Domineeriv reaktsioonirada sõltub nii katalüsaatorist, kui ka elektrolüüdist. Peroksiidi teke on soositud metallidel nagu Ni, Co, Au, Hg ja ka erinevatel süsinikmaterjalidel [2]. Neljaelektroniline redutseerumine toimub aga platinametallidel ja hõbedal. Kütuseelemendi korral eelistatud katalüsaatoril toimub reaktsioon neljaelektronilist rada mööda, kuna peroksiidid võivad rikkuda süsteemi, mistõttu see reaktsioonirada on ebasobiv.



Skeem 1. Hapniku redutseerumise lihtsustatud skeem happelises lahuses, alaindeks ad tähistab adsorbeerinud vormi ja k_i vastavaid kiiruskonstante.

1.2 Hapniku redutseerumine palladiumil

Kõige aktiivsem metall hapniku elektrokeemilise redutseerumisreaktsiooni jaoks on plaatina, kuid tema vähesed leiduvused ja kõrge hinna tõttu pole võimalik teda kasutada suureulatuslikes rakendustes. Lisaks sellele on ta kergesti blokeeritav süsinik-monooksiidi poolt [3]. Plaatina ja palladium on väga sarnaste omadustega, sama tahktsentreeritud kuubiline (ingl k *face centered cubic, fcc*) kristallstruktuur ja sarnane aatomi suurus. Lisaks sellele toimub hapniku elektrokeemiline redutseerumine samamoodi neljaelektronilist reaktsiooniteed mööda [4,5]. Samas Pd leidub maakoos 50 korda rohkem võrreldes platinaga. Kahjuks jääb puhta

pallaadiumi hapnikuga redutseerimise aktiivsus plaatinal happelises keskkonnas alla, mis tuleneb sulfaat-, kloriid- ja perklooraatioonide tugevama seostumisest pallaadiumi pinnale [6]. Aluselises lahuses on saavutatud suuremaid aktiivsuseid pallaadiumil kui plaatinal [7-10]. Nii aluselises kuid eriti happelises keskkonnas pallaadiumi kasutamisega esineb ka lahustuvuse probleem, kuna pallaadiumi lahustumise potentsiaal on 0,2 V võrra madalam plaatina omast, siis pallaadiumkatalüsaatorite kasutamine on võimatu kõrgematel potentsiaalidel ja temperatuuridel. Pallaadiumi elektrokatalüütiliste omaduste parandamiseks on välja pakutud mitmeid sulameid. Aluselises keskkonnas on sulamid raua ja koobaltiga saavutanud plaatinakatalüsaatoritega võrreldavaid tulemusi [3,5,6].

Katalüsaatorite aktiivsus sõltub struktuurist ning aktiivse pindala suurendamiseks tuleb sünteesida nanostruktuurseid Pd osakesi [11]. Lihtsaim viis eri- ja massaktiivsust suurendada on sünteesida väiksemaid osakesi. Chen jt leidsid, et suurim massaktiivsus saavutatakse 5 nm osakese suuruse juures ning eriaktiivsus kasvas kolm korda osakese suurenemisel 3 nm juurest 16,7 nm peale [12]. Osakeste mõõtmete vähendamisel massaktiivsus kahanes, mille põhjustajaks sarnaselt plaatinal toimuvale on OH^- ionide tugevam adsorptsioon osakeste pinnale [13]. Samas perkloorhappes saavutati suurim mass- ja eriaktiivsus 11 nm suuruste osakeste korral [14]. Pd elektrosadestamisel kõrgelt orienteeritud pürolüütilisele grafiidile oli märgata aktiivsuse kasvu 10 nm osakeste puhul, mis käitusid sarnaselt kompaktsel pallaadiumile, väiksemate osakeste madalama aktiivsuse põhjuseks loeti osakese pindaatomite madala koordinatsiooni tugevamat mõju [15]. Osakeste suuruse muutmine pole aga piisav lähenemine aktiivsuse elektrokatalüütilise uurimisel. Kondo jt analüüsisid pallaadiumi monokristallide aktiivsust perkloorhappe lahuses näidates, et aktiivsus pallaadiumi monokristalli tahkudel kahaneb järjekorras $\text{Pd}(100) > \text{Pd}(111) > \text{Pd}(110)$. Plaatina korral on see rida vastupidine [16,17]. Plaatinast erineb ka tahkude aktiivsuste erinevuse vahe. Plaatina korral täheldatakse $n(100-111)$ seerias kolme kordset voolutiheduse muutust samas kui pallaadiumi korral on tegemist 16 kordse muutusega. Arvestades, et aktiivseim tahk pallaadiumi korral on Pd(100), on suurima aktiivsusega nanoosakeseks nanokuubid [18]. Pallaadiumi nanokuupidest katalüsaatorid on näidanud üles suuremat aktiivsust kui Pt/C katalüsaatorid ja ka suuremat aktiivsust võrreldes sama suurte sfääriliste pallaadiumi nanoosakestega [18-21]. Kahjuks pole kuubikujulised nanoosakesed elektrokeemilistes tingimustes stabiilsed. Aluselises keskkonnas pallaadiumi nanokuupide stabiilsus sõltub hüdrosiidi kontsentratsioonist, 0,1 M KOH lahuse korral üle 1000 tsükli kaotati 21,3% katalüsaatorist, kuid 1 M NaOH lahuse korral 52,5% katalüsaatorist [19]. Pallaadiumist

nanokuupide stabiilsust uuris ka Chatenet' tööühm 0,1 M NaOH lahuses pärast 100 potentsiaalitsükli vahemikus 0,1-0,9 V, kus läbistuselektronmikroskoobiga vaadeldi elektroodi enne ja pärast tsükleerimist ning peale 100 tsükli olid nanokuubid muutunud sfäärilisteks nanoosakesteks [22]. Kuupide hävimise põhjuseks on toodud kaks varianti. Esimene variant kirjeldamaks kuupide hävimist on mehaaniline stress, mis tekib vesiniku adsorbeerumise ja desorbeerumise tagajärjel. Teiseks põhjuseks tuuakse madalal potentsiaalil vesiniku teke, mis oksüdeerub kõrgemal potentsiaalil katalüsaatori pinnal [6].

Pallaadiumi nanokuubid näitavad küll suurt aktiivsust aga stabiilsuse probleemi lahendamine pole nii lihtne. Teine probleem, mis ilmneb, on saadud kuupide puhastamine lisanditest. Puhastamise käigus ei tohi osakesed oma kuju kaotada, kuid samas nende pind peab olema puhas igasugustest lisanditest, sest blokeeritud pinnal reaktsiooni ei toimu või toimub see liiga aeglaselt. Pinna puhastamine on veelgi keerulisem sulamite korral, kuna siis on pinna puhtuse hindamine elektrokeemiliselt raskendatud [23]. Eelistatult on katalüsaator dispergeeritud ühtlaselt süsinikmaterjali pinnale. Elektrosadestus on üks lihtsamaid viise katalüsaatori kandmiseks süsinikmaterjalile ilma lisanditeta ja kõige lihtsam elektrosadestamise meetod on kasutada konstantset potentsiaali. Meie tööühmas sadestati kuld- ja klaassüsinikelektroodidele Pd konstantsel potentsiaalil [19,24]. Klaassüsinikelektroodi pinnale sadenes Pd 100 nm läbimõõduga sfääriliste osakestena, mis osaliselt aglomeerusid, kuid kuldelektroodide korral aglomeerumist ei täheldatud ja osakesed olid 20 nm suurusel sõltumata sadestamise ajast [19,24]. Kuna metalli kogus, mis elektroodi pinnale sadeneb on otseselt seotud rakendatava potentsiaaliga, siis on osakeste suurus ja mõningal juhul ka kuju kontrollitavad. Varieerides sadestamise potentsiaali said Maniam jt Vulcan XC-72 süsinikule sadestatud erinevad pallaadiumi nanostruktuurid. Kõrgemal potentsiaalil sadestades saadi ümarad 300-500 nm suurusel aglomeraatidest koosnev kiht. Samas 0,45 V ja 0,4 V juures sadestati nanodendriitse struktuuriga katalüsaator, 0,4 V korral oli näha keerukam katalüsaatori pind, millest tulenes ka selle suurem elektroaktiivne pindala. Sfääriliste osakeste, mis sadestati 0,5 V ja 0,4 V juures saavutatud dendriitsete osakeste vahel oli 7 kordne eriaktiivsuse vahe [25]. Sama tööühm viis läbi sadestuse 0,5 V juures lisades lahusesse polüetüleenglükooli, mille abil muudeti sfäärilised aglomeraadid pallaadiumi lillekujulisteks nanoosakesteks, mis näitasid järjekordselt üles suuremat elektroaktiivset pindala võrreldes sfääriliste aglomeraatidega [26]. Rezaei jt töid välja mehhanismi mille kaudu toimub pallaadiumi sadenemine pliiatsi grafiidil, väljapakutud eksperimentaalse mudeli kohaselt toimub sadenemine kolmes staadiumis. Esimene staadium on adsorptsioon, teine staadium 2D

hetkeline nukleatsioon, mida limiteerib aatomite liitumine kristallvõresse, kolmas staadium seisneb difusioonilimeeritud nukleatsioonis. Lisaks sellele täheldati, et 2D nukleatsioon väheneb liikudes kõrgematele ülepinge väärtustele. Grafiidile sadestati 10 s jooksul 0,4 V juures standardvesinikelektroodi (ingl k *standard hydrogen electrode*, SHE) suhtes ning saadi hästi disperseeritud sfäärilised osakesed suurusega 20-50 nm [27]. Väiksemate osakeste saamiseks elektrosadestasid Xu jt pallaadiumit indiumtinaoksiidi pinnale, rakendades potentsiaali -0,4 V 50 ms jooksul üle 4 tsükli küllastatud kalomelelektroodi (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE) suhtes. Nende 4 tsükliga loodi skaneerivale elektronmikroskoobile nähtamatud kasvutsentrid, tsentrid muutusid nähtavaks peale 10 tsükli. Tsitraat- ja Br⁻ ionide juuresolekul sadestati konstantsel potentsiaalil 30 min jooksul nanonõelad, mille läbimõõt oli 14-30 nm. Kui need 4 tsükli jäeti ära saadi meresiili kujulised suured nanoosakesed [28]. Potentsiaali mõju elektrosadestatud osakeste kujule oli näha ka pallaadiumi sadestamisel süsinikpaberile. 0,25 V vs SCE juures sadestatud osakesed olid mikromeetri suurusel lillekujulised osakesed, samas 0 V juures sadestatud moodustasid 50 nm läbimõõduga aglomeerunud kuupe [29]. Süsinikpaberile pallaadiumi sadestas ka Rezaei jt, kuid kasutades galvanostaatilist impulss-elektrosadestamist, impulsside arvu tõstmine ei suurendanud osakesi vaid need jäid läbivalt 11-13 nm suurusteks. Impulsside arvu suurendamine tõstis vaid osakeste arvu paberil ning kõrgematel impulsside arvudel oli märgata mõningat aglomeerumist [30]. Peale potentsiaali varieerimise on osakeste kuju muutust aluspinna mõjul täheldanud oma töös Maniam ja Chetty, kus osakese kuju muutus sõltuvalt sellest, kas kasutati aktiveeritud või aktiveerimata sütt (ingl k *carbon black*). Aktiveerimata süsinikul täheldati suuremat aglomeerumist ning sfäärilisi osakesi samas aktiveeritud süsinikul olid dendriitsed osakesed [31].

1.2 Hapniku redutseerumine bimetallilistel katalüsaatoritel

Massaktiivsuse suurendamiseks ja ka stabiilsuse parandamiseks on välja toodud ka tuum-kest nanoosakeste (ingl k *core-shell nanoparticles*) sünteesi meetodid. Tuum-kest osakestega Pt kesta korral on saavutatud kõrge hapniku elektrokeemilise redutseerumisreaktsiooni aktiivsus [32-35]. Antud osakeste korral on väärismetallist ainult osakese kest ning tuumaks on enamasti vähem väärtuslik metall. Üks meetodeid, mille abil valmistatakse tuum-kest osakesi on galvaaniline vahetus, kus võetakse madalama redokspotentsiaaliga metall, mis viiakse mõne aktiivsema ja kõrgema redokspotentsiaaliga metalli lahusesse ning toimub iseeneslik galvaaniline vahetus mille tulemusena saadakse aktiivsema metalliga kaetud osake [36].

Adzici töörühm saavutas Pt/PdFe/C tuum-kest osakestega 5 korda suurema massaktiivsuse võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga, kus Pt monokihi pealekandmiseks kasutati ohverdatava vase alampotentsiaaliliselt sadestatud kihti [37]. Lisaks sellele on tuum-kest nanoosakesed näidanud kõrgemat stabiilsust. Wangil jt õnnestus saada Pt/Au/Cu tuum-kest osakesed, millel kaotati vaid 7,25% katalüsaatorist üle 3000 tsükli võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga, kus kadu oli 48,82% [34]. Paremat stabiilsust täheldasid ka Coleman jt PtCu osakeste korral, mis peale 30000 tsükli säilitasid 60% katalüsaatorist [38]. Kõrgemat aktiivsust on täheldatud ka Pd tuum-kest nanoosakestega. Xu jt valmistasid PdCu katalüsaatori kasutades nanopoorset vaske. Saadud katalüsaator oli aktiivsem kui kommertsiaalsed Pd/C ja Pt/C katalüsaatorid 1 M HClO₄ lahuses ja see näitas ka suuremat vastupidavust metanoolile [39]. Elektrosadestatud vasel vaatles vahetusprotsessi Yu töörühm, peale poorse vase sadestamist kuldelektroodile viidi see vahetuslahusesse, kus see vahetati välja pallaadiumiga, mis moodustas korallilaadse Pd dendriitidega kaetud struktuuri, saadud struktuur omas head stabiilsust kaotades 13% katalüsaatorist üle 3000 tsükli järel [40]. Kulla vahetust Pd vastu kasutasid Shim jt Pd/Au nanoosakeste valmistamisel. Vahetusprotsessi muutis võimalikuks kõrge Cl⁻-ioonide kontsentratsioon ning saadud katalüsaatoril oli kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga võrreldav aktiivsus väävelhappe lahuses [41]. Vahetusprotsessi kasutasid ka Alia jt vase nanotorudel saavutades kommertsiaalse katalüsaatoriga võrreldavaid tulemusi aluselises keskkonnas [42]. Galvaanvahetusele alternatiiviks sünteesisid Kariuki jt kolloidkeemilisel meetodil pallaadiumatsetaati ja vaskatsetaadi baasil 3 nm suurused erineva pallaadiumi sisaldusega PdCu nanoosakesed [43].

2. Eksperimentaalne osa

2.1 Elektroodide valmistamine

Elektroodid, mida selles töös kasutati valmistati paigutades klaassüsinikkettad (ingl k *glassy carbon*, GC, GC-20SS, Tokai Carbon) teflonist hoidjasse. GC ketaste geomeetriline pindala oli $0,2 \text{ cm}^2$. Elektroodid poleeriti 1,0 ja $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ läbimõõduga alumiiniumoksiidi (Buehler) pulbritega peegelsiledaks. Poleerimisjäädikdest puhastamiseks töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 min Milli-Q (Millipore) vees ja isopropanoolis (Sigma-Aldrich).

Cu kiled kanti GC elektroodidele vaakumaurustamisel grafiittiiglist kasutades Vacum Service OY aurustusseadet (baasrõhk oli 1×10^{-6} torri). Klaassüsinikule sadestati kiled nominaalse paksusega 0,5-10 nm. Peale sadestusprotsessi viidi elektroodid koheselt 1 mM argooniga küllastatud H_2PdCl_4 lahusesse, kuhu nad jäeti 30 min. H_2PdCl_4 lahus valmistati kasutades PdCl_2 (Sigma-Aldrich) ja HCl (Sigma-Aldrich). Sama protsessi kasutati ka GC plaatidel, millel tehti XPS mõõtmised ja GC ketastel, millega tehti skaneeriva elektronmikroskoopia (ingl k *scanning electron microscopy*, SEM) uuringud. Vastavad katted on edaspidi nimetatud kui Cu_xPd , kus x on vasekile nominaalne paksus. Pallaadiumi elektrosadestamiseks valmistati süsinikmaterjalidest suspensioonid isopropanoolis. Sadestamine toimus kolmele materjalile: suurepinnalisele süsinikule (Vulcan XC-72R, Cabot Corporation), happes töödeldud süsiniknanotorudele (ingl k *carbon nanotubes*, CNT) [44] ja grafeenile (Strem Chemicals), edaspidi on vastavalt katalüsaatorid nimetatud Pdx/y , kus x on sadestuse potentsiaal ja y on aluspind (CNT, C, grafeen). Suspensioon valmistati 1 mg süsinikmaterjali dispergeerimisel 1 ml isopropanoolis. GC elektroodidele kanti saadud suspensiooni 20 μl .

2.2 Elektroodide pinna morfoloogia uuringud

SEM mikrofotod tehti HR-SEM HeliosTM NanoLab 600 (FEI) mikroskoobiga. Röntgenfotoelektron-spektroskoopia (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) mõõtmised viidi läbi SCIENTA SES-100 seadmega kasutades Mg K α kiirgust, mille võimsus oli 300 W, nurk 90° ja pealelangeva kiire energia 1253,6 eV. Analüüsikambri rõhk oli väiksem kui 10^{-9} torri. Spektrite registreerimiseks kasutati energiavahemikku 650-0 eV, primaarkiire energiat 200 eV ja sammu 0,5 eV. Kõrglahutusega mõõtmiste korral kasutati 0,1 eV sammu.

2.3 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrosadestatud Pd nanoosakesi ja galvaanilisel vahetusel saadud Pd kilesid uuriti 0,1 M KOH lahuses kasutades pöörleva ketaselektroodi (PKE) meetodit. Mõõtelahus valmistati

KOH tablettidest (puriss p.a., Sigma-Aldrich) ja Milli-Q veest. Saadud lahused küllastati hapnikuga (99,999%, AGA) või deaereeriti argooniga (99,999%, AGA). Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi kolme elektroodiga süsteemis. Võrdluselektroodina kasutati Luggini kapillaari kaudu rakuga ühendatud pöörduvat vesinikelektroodi (ingl k *reversible hydrogen electrode*, RHE). Hapniku redutseerumise uuringutes on kõik mõõdetud potentsiaalid esitatud selle elektroodi suhtes. Ainult elektrosadestuse korral kasutati võrdluselektroodina küllastatud kalomelelektroodi. Abielektroodina kasutati platinatraati, mis oli eraldatud lahusest klaasfiltriga. Potentsiaal rakendati Autolab potentsiostaadiga PGSTAT30 (Eco Chemie B.V.), mida kontrolliti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara abil. Elektroodi pöörlemapanemiseks kasutati EDI101 rotaatorit, mille kiirust reguleeriti CTV101 seadme (Radiometer) abil. Eksperimendid viidi läbi toatemperatuuril (23 ± 1 °C).

Elektrosadestuslahuse koostis oli 1 mM H_2PdCl_4 ja 0,05 M H_2SO_4 . Väävelhappe lahus valmistati 96% väävelhappest (Suprapur, Merck) ja Milli-Q veest. Elektrosadestus viidi läbi kahe potentsiaali astme kasutamisel, kus elektroodile rakendati 0 V või -0,25 V 250 ms jooksul, mille järel viidi potentsiaal 0,85 V juurde 3 s. Sellist hüpet korraldi 500 korda kõigi süsinikmaterjalide korral. Elektrosadestusprotsess viidi läbi ketaselektroodil pöörlemisel kiirusega 1000 p min^{-1} .

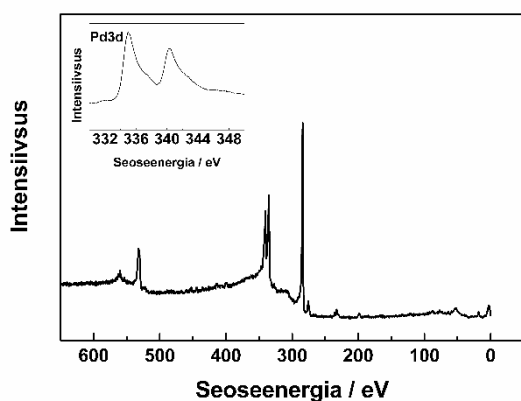
Enne Pd nanoosakeste ja kilede hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmist, puhastati elektroodid tsükleerides neid argooniga küllastatud lahuses potentsiaalivahemikus 0,1–0,8 V potentsiaali laotuskiirusel (ν) 50 mV s^{-1} . Peale lühikeses vahemikus mõõtmist, tsükleeriti elektroode veel laiemas potentsiaalivahemikus 0,1–1,4 V elektroaktiivse pindala määramiseks. Peale tsükleerimist mõõdeti ka foonivool. Koheselt pärast fooni mõõtmist viidi elektrod hapnikuga küllastatud lahusesse, kus registreeriti O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad järgmistel elektroodi pöörlemiskiirustel (ω): 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min^{-1} potentsiaalivahemikus 0,1–1,0 V ja potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} .

3. Tulemused ja arutelu

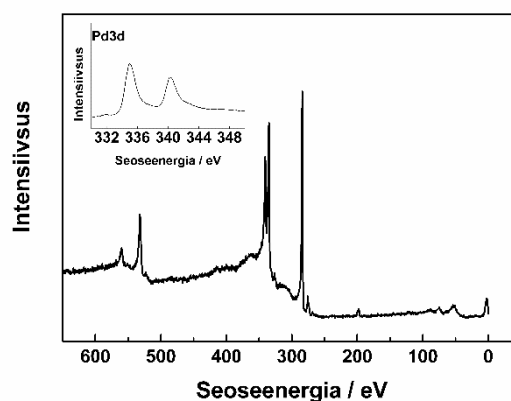
3.1 XPS mõõtmised PdCu kilel

Kõikide vasekihi paksuste korral on Pd3d dubleti asukoht 334,9 ja 340,3 eV juures. Dubleti ühe piigi korral on täheldatav 2 eV nihe võrreldes puhaste Pd nanoosakestega, mille Pd3d dubleti asukohaks on 336,9 ja 340,6 eV [45], mis võib viidata PdCu sulami tekkele elektroodil. Sarnast nihet täheldati ka PdAu sulami korral, kus dublett asus 334,6 ja 340,2 eV juures [46]. Samasugust nihet täheldasid ka Kariuki jt nende CuPd (3:1 suhtega) sulami nanoosakestega, samas nihe puudus CuPd 1:1 suhte korral [43]. Kuna vahetusprotsessi käigus peaks välja vahetuma vaid pindmisel kihil olevad vase aatomid, siis vase tugev mõju sellele pindmisele kihile võib anda sarnase efekti suure vasesisaldusega CuPd sulamile.

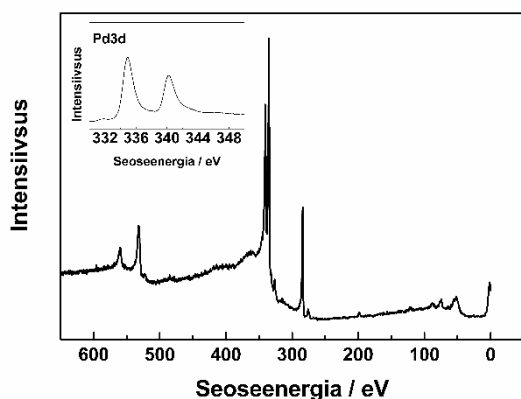
a)



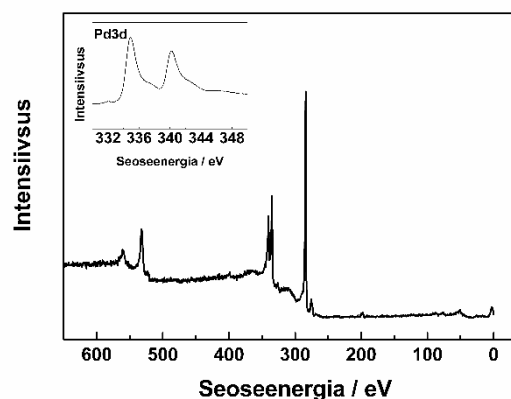
b)



c)



d)

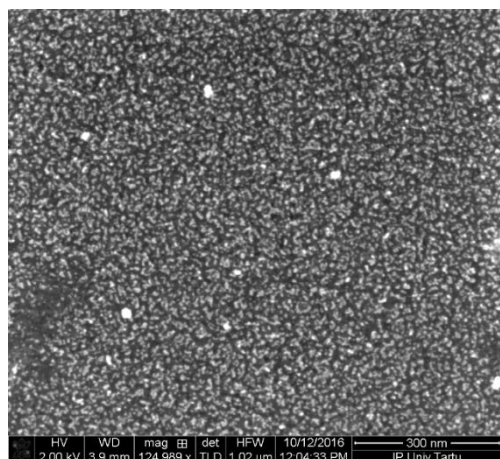


Joonis 1. PdCu/GC XPS spektrid. Vahetatud vasekihi paksused: a) 0,5 nm, b) 2 nm, c) 5 nm ja d) 10 nm. Sisemised graafikud on Pd3d piirkonnas kõrglahutusega XPS spektrid.

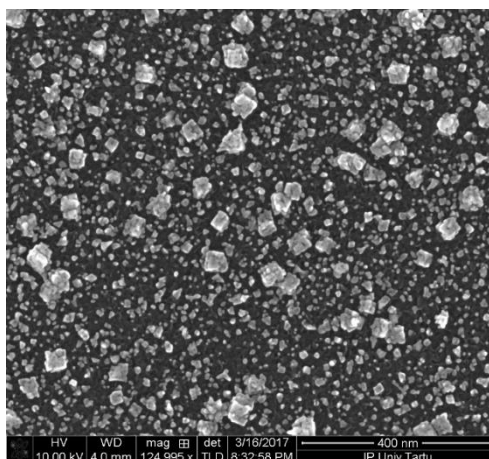
3.2 Pd katalüsaatorite pinna morfoloogia

Skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud CuPd/GC mikrofotod on näha joonisel 2. Joonistel on üksikud osakesed peaaegu eristamatud. 2 nm vasekihi vahetamisel üksikosakesed eristamatud. 5 nm vase kihikorral moodustab vahetuv Pd kuubikujulisi osakesi suurusega 10-60 nm. Samas 10 nm vasekihi korral on peaaegu kogu elektrood kaetud metallikihiga. Energiadispersiivse röntgenspektroskoopia (EDS) mõõtmiste käigus oli vaske võimalik eristada ainult 10 nm sadestatud kihi korral. Õhemate kihtide korral vasepiiki polnud mürast võimalik eristada. Samas XPS mõõtmised viitavad sellele, et vask avaldab mõju kõigi kilepaksuste korral.

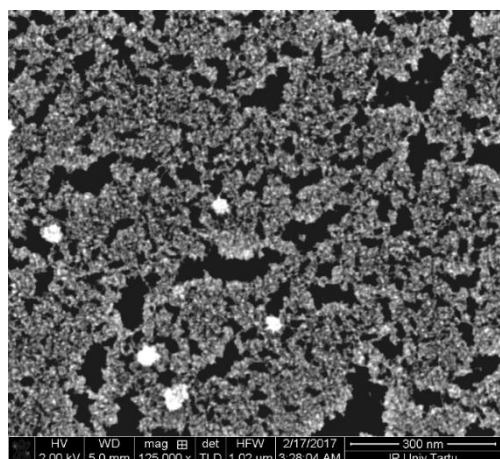
a)



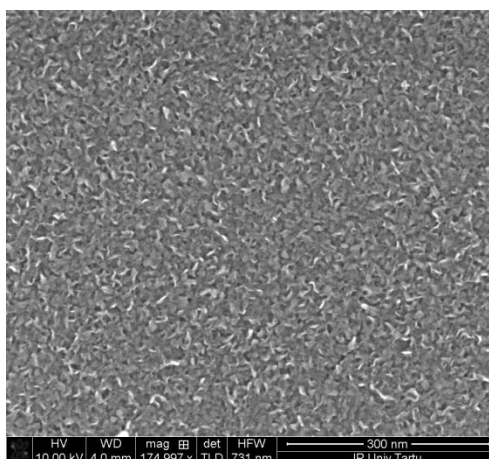
b)



c)

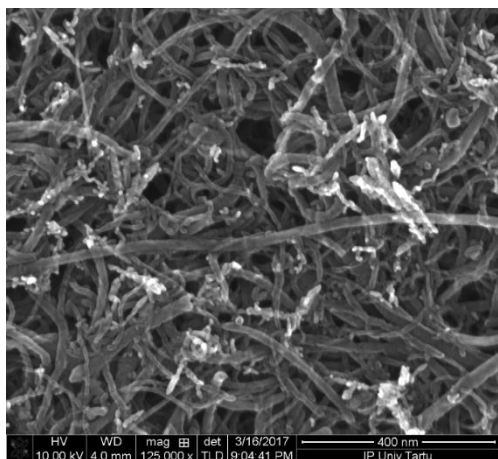


d)

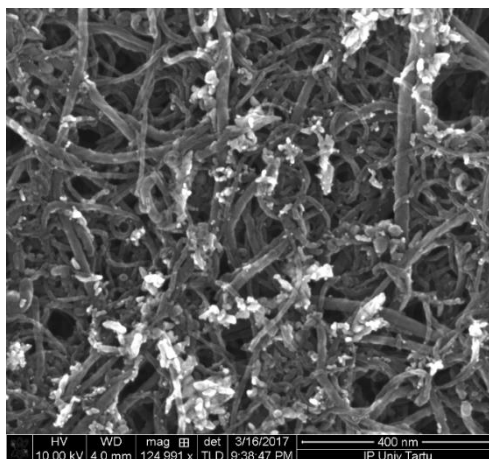


Joonis 2. SEM mikrofotod PdCu/GC kiledest, mille Cu nominaalpaksus oli vastavalt a) 2 nm, b) 5 nm, c) 10 nm ja d) puhas GC.

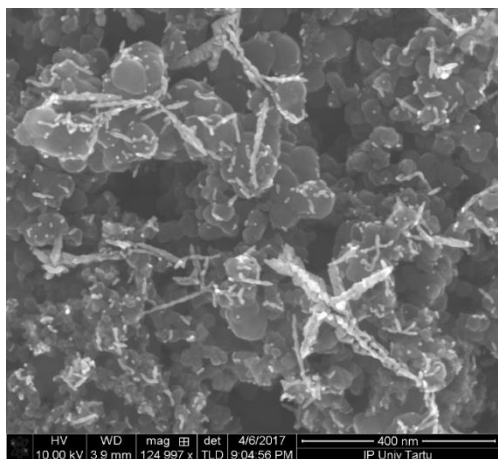
a)



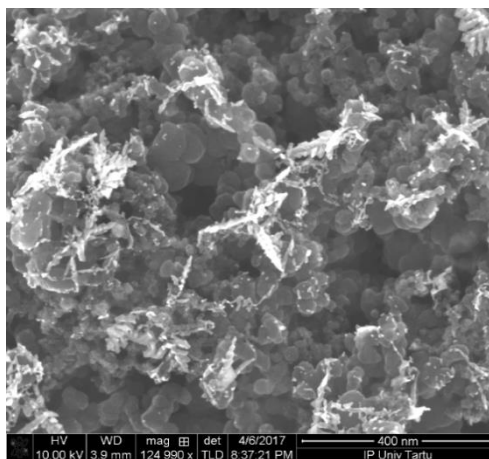
b)



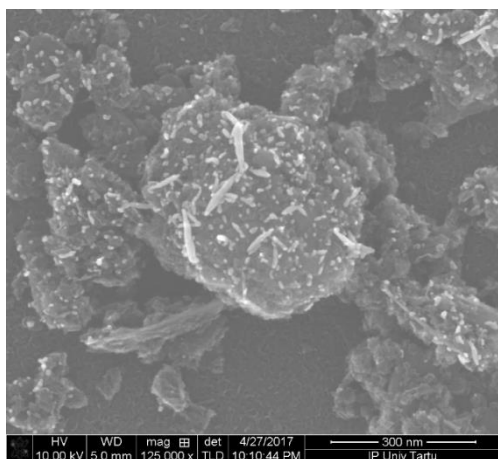
c)



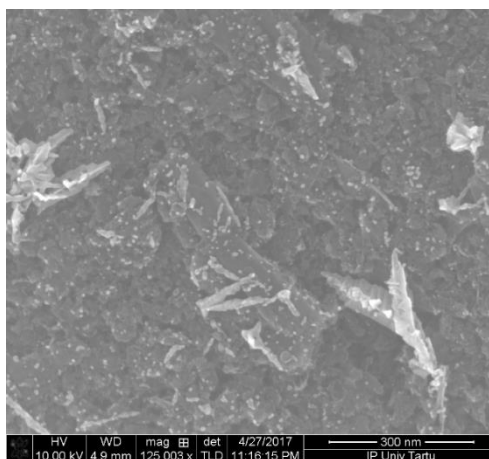
d)



e)



f)

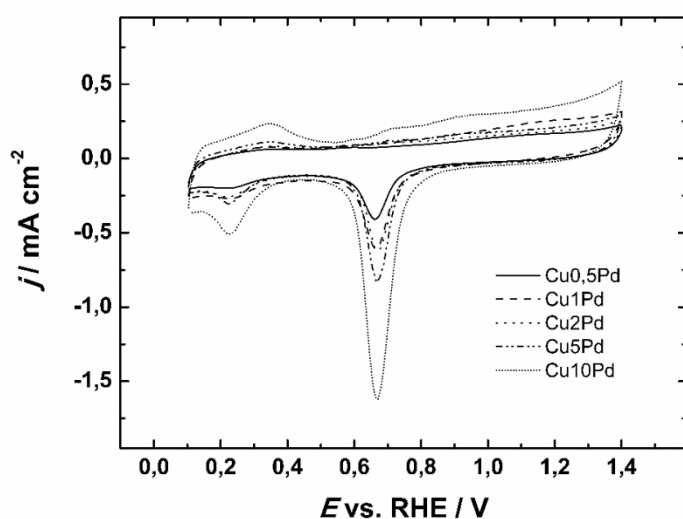


Joonis 3. Süsinikmaterjalidele elektrosadestatud Pd SEM mikrofotod: a) 0 V CNT, b) -0,25 V CNT, c) Vulcan 0 V ja d) Vulcan -0,25 V e) Grafeen 0 V ja f) Grafeen -0,25 V.

Joonisel 3 on näha samal protseduuril sadestatud Pd erinevatel süsinikkandjatel. Potentsiaali muutmisel osakeste kuju erinevust pole märgata, pigem on lihtsalt suurem kogus metalli pinnal ja rohkem kasvutsentreid. Süsiniknanotorude puhul on näha nanotorude kattumist pallaadiumiga ja varraste kasvu. Vulcan XC-72R pinnal on näha tsentreid, kus kasvavad välja teravad nõelad, kusjuures -0,25 V vs SCE sadestatud elektroodil on rohkem dendriite. Grafeeni peal on näha peenelt disperseeritud Pd, mille kõrval on näha suured osakesed. Need tulemused näitavad, et väga oluline on pind, millele metalli elektrokeemiliselt sadestatakse. Võib eeldada, et sadenemine toimub defektidel ja äärealadel, ehk süsiniknanotorudel toru otstes, suurepinnalisel süsinikul ja kasutatud grafeenil üle kogu pinna. Selline käitumine viitab, et kasutatud grafeenil on palju defekte. Kirjanduses on näidatud, et Strem Chemicalsi grafeen moodustab suuri "kohevaid" aglomeraate, mitte ei ole üksikute liistakutena [47] ja sellega on seletatav Pd kasv üle kogu grafeeni.

3.3 PdCu kilede tsüklilis-voltamperomeetrilised uuringud

Enne hapniku redutseerumisreaktsiooni uuringuid puhastati elektroode ja karakteriseeriti neid tsükleerides argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Puhastamiseks eeltöödeldi elektroode tsükleerides 0,1-0,8 V laotuskiirusel $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Pärast seda tehti kaks tsüklit vahemikus 0,1-1,4 V elektroaktiivse pindala leidmiseks, saadud tsüklilised voltamperogrammid on toodud joonisel 4. Joonisel on näha piigid 0,1-0,4 V, mis vastavad vesiniku adsorptsioonile ja desorptsioonile. Potentsiaali kasv vahemikus 0,6-1,4 V on põhjustatud Pd pindoksiidide tekkest ning katoodne piik 0,65 V seotud tekkinud pindoksiidide redutseerumisest [48].



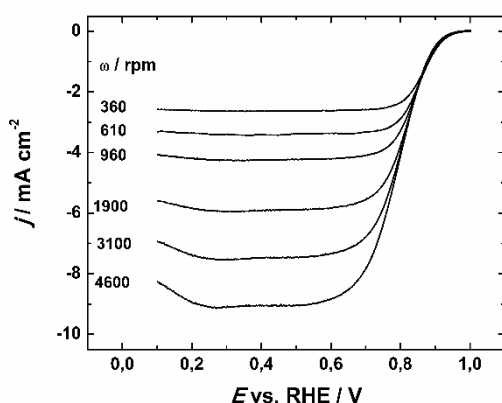
Joonis 4. Cu_xPd tsüklilised voltamperogrammid, mis on registreeritud potentsiaalivahemikus 0,1-1,4 V laotuskiirusega $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses.

Elektroodide elektroaktiivne pindala arvutati saadud redutseerumiskiiruse pindala integreerides, jagades suurusega $424 \mu\text{C cm}^{-2}$, mis vastab PdO monokihi redutseerumise laengutihedusele. Pd_{0,5}Cu korral on redutseerumiskiiruse asukohas märgata nihet, antud nihke põhjuseks võib olla kas PdCu sulamist tulenev nihe või osakeste mõõtmetest tulenev nihe. Sarnast nihet on täheldatud Pd/C katalüsaatori Pd nanoosakeste suuruse muutudes 16,7 nm-ilt 3 nm-ni [12].

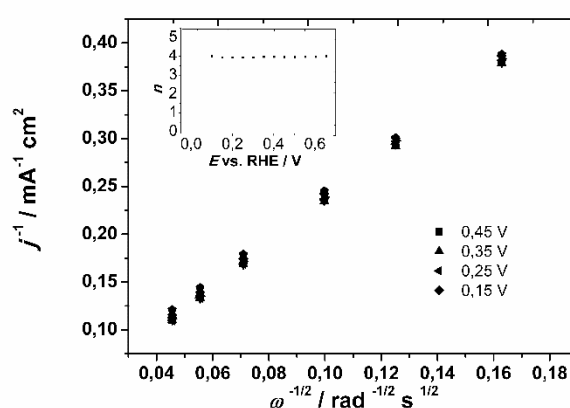
3.4 Hapniku redutseerumine PdCu/GC elektroodidel

Tüüpiline PKE polarisatsioonikõverate seeria, millest on hapnikuvabas lahuses mõõdetud foonivool maha lahutatud on toodud joonisel 5a. Joonisel on näidatud ja analüüsiks on kasutatud ainult positiivses suunas mõõdetud polarisatsioonikõverad.

a)



b)



Joonis 5. a) O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad Cu_{0,5}Pd kilel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. b) Cu_{0,5}Pd vastavad K-L sõltuvused. Sisepaigutatud joonisel on välja toodud üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalst. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Analüüsiks kasutati Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit [49]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}} \quad (1)$$

kus j tähistab voolutihedust mille komponendid j_k ja j_d on vastavalt kineetiline ja difusioon limiteeritud voolutihedus. F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}), kinemaatiline viskoossus $\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [50], hapniku kontsentratsioon lahuses $C_{\text{O}_2}^b = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ [51] ja hapniku difusioonikoefitsient $D_{\text{O}_2} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [51]. n üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta n , ω tähistab elektroodi pöörlemiskiirust (rad s^{-1}) ja k reaktsiooni kiiruskonstanti. K-L sirge, mille järgi arvutati üleminevate elektronide arv, on toodud joonisel

5b. Üleminevate elektronide arv 1 nm ja õhemate kilede korral jäi alla 4 olles 3,7 lähedal. Õhemate kilede madalamat üleminevate elektronide arvu täheldasid ka Erikson jt alla 2 nm paksuste Pd/GC kilede korral [52]. Suurematel kattepaksustel oli üleminevate elektronide arv uuritud potentsiaalide vahemikus ~ 4 , mis on kooskõlas varasemalt uuritud pallaadiumkatalüsaatorite n -i väärtusega [7,12,21].

Tabel 1. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise kineetiliste parameetrid Cu_xPd kilede jaoks erinevate vasekihi paksuste korral.

Elektrood	$A_r(\text{cm}^2)$	Tafeli tõus (mV)	$E_{1/2}(\text{V})$	SA 0,9 V juures (mA cm^{-2})
Cu0.5Pd	0,29	-52	0,82	0,34
Cu1Pd	0,39	-61	0,83	0,38
Cu2Pd	0,42	-64	0,83	0,37
Cu5Pd	0,57	-65	0,84	0,38
Cu10Pd	1,20	-62	0,87	0,42

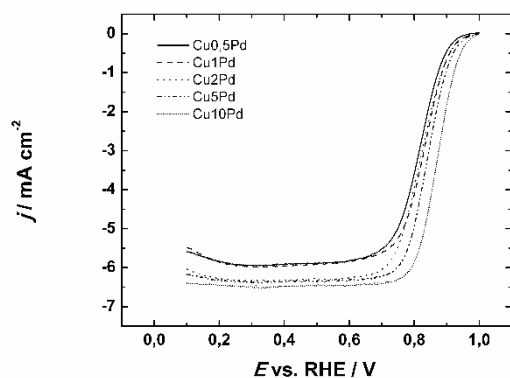
Võrreldes poollainepotentsiaale on näha, et aktiivsus kasvab sadestatud vasekihi paksenemisel, mis tuleneb metallikoguse kasvamisest elektroodi pinnal. Parema hinnangu andmiseks elektroaktiivset pindala arvestades leiti eriaktiivsused (ingl *specific activity*, SA) kasutades valemit:

$$SA = I_k / A_r \quad (2)$$

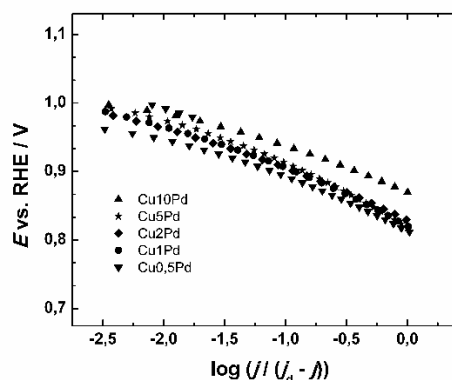
kus I_k on kineetiline vool vastaval potentsiaalil ja A_r on pallaadiumi elektroaktiivne pindala. Saadud eriaktiivsused on toodud tabelis 1. Eriaktiivsuse väärtused mõnevõrra kasvavad vasekihi paksenedes. Eriaktiivsuse kasvamise põhjenduseks, saab tuua osakeste väiksuse õhemate kilede korral. Väiksematel osakestel toimub tugevam OH^- ionide adsorptsioon, mis blokeerib O_2 adsorptsiooni pallaadiumi pinnal [12]. Joonisel 6a on toodud võrdluseks polarisatsioonikõverad erinevate algselt sadestatud vasekihtide korral pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} . Kõikide Cu_xPd kihtide korral saadi ühelainelised hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad, mis omasid selget piirilise difusioonivoolu platood, sellise kujuga kõverad on omased pallaadiumielektroodidele aluselises keskkonnas [12,21,53]. Alla 2 nm paksuse vahetatud vasekihtiga saadud elektroodid omavad madalamat difusioonivoolu väärtust, mille põhjuseks on tõenäoliselt kehvem elektroodi kattevõime võrreldes paksemate kihtidega. Saadud polarisatsioonikõverate põhjal konstrueeriti ka Tafeli sõltuvuse graafikud, mis on toodud joonisel 6b. Tafeli tõusu väärtused on toodud ka tabelis 1. Tafeli sõltuvusel on näha üks tõus väärtusega -60 mV, välja arvatud Cu0,5Pd korral, mille tõusu väärtuseks saadi -

52 mV. Saadud Tafeli tõus on tüüpiline pallaadiumile ning vastab piirkonnale, kus elektroodi pind on kaetud oksiidikihi ja limiteerivaks staadiumiks hapniku elektrokeemilisele redutseerumisele on esimese elektroni aeglane ülekanne hapniku molekulile [54].

a)



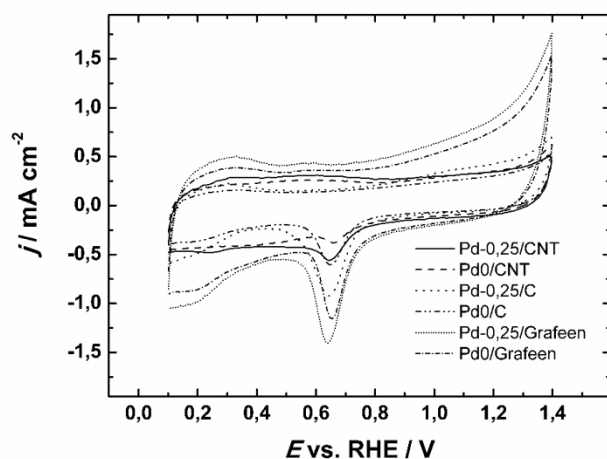
b)



Joonis 6. a) O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel Cu_xPd elektroodidel O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900\ p\ min^{-1}$, $v = 10\ mV\ s^{-1}$. b) vastavad massiülekande osas korrigeeritud Tafeli sõltuvused.

3.5 Erinevatele süsinikmaterjalidele sadestatud Pd elektrokeemiline iseloomustus

Joonisel 7 on toodud tsüklilised voltamperogrammid erinevatele süsinikmaterjalidele sadestatud pallaadiumiga. Voltamperogrammilt on näha, et Pd oksiidi redutseerumiskiigid on 0 V juures sadestatud süsinikmaterjalide korral kohakuti, samuti on -0,25 V juures sadestatud materjalide oksiidipiigid on omavahel kohakuti, kuid erinevatel sadestuspotsiaalidel valmistatud osakeste piigid on nihkunud. Piigi nihe tuleneb varasemalt mainitud osakeste väiksusest [12] ja madalamal potentsiaalil on eelistatud 2D nukleatsioon ning tsentrite teke [27]. Oksiidipiigid süsiniknanotorudel on moonutatud kujuga, mistõttu pindalad on küll määratud, aga pole otseselt võrreldavad.

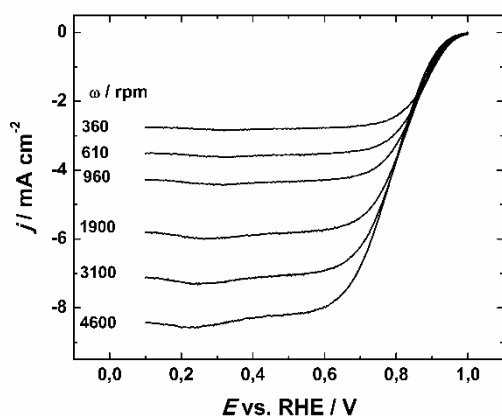


Joonis 7. Pd katalüsaatorite tsüklilised voltamperogrammid argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

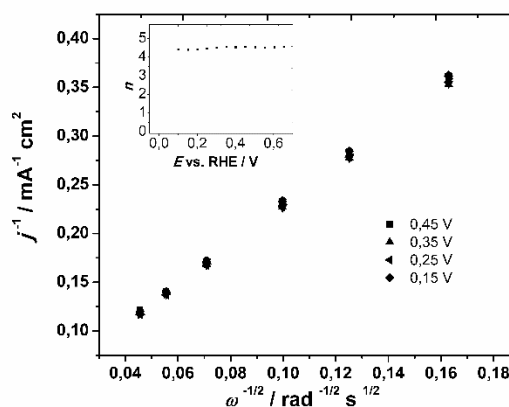
3.6 Hapniku redutseerumine elektrosadestatud Pd erinevatel süsinikmaterjalidel

Joonisel 8a on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad. Sarnased ühelainelised j - E sõltuvused saadi kõikide katalüsaatorite korral. Joonisel 8b on toodud joonisel 8a põhjal konstrueeritud K-L sõltuvused, mille sisestatud graafikult on näha üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalis. Üleminevate elektronide arv kõikidele süsinikmaterjalidele sadestatud Pd korral oli ~ 4 , toimub hapniku otsene redutseerumine veeks [55,56].

a)



b)



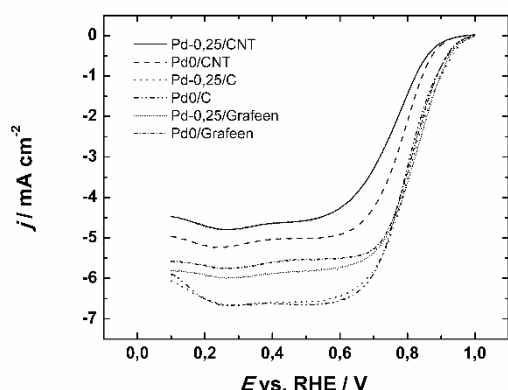
Joonis 8. a) Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad O_2 -küllastatud 0,1 M KOH lahuses Pd-0.25/CNT katalüsaatoril. b) K-L sõltuvus 0,1 M KOH lahuses Pd-0.25/CNT. Sisemine graafik näitab üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalist.

Tabel 2. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid erinevatele süsinikkandjatele sadestatud Pd katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$).

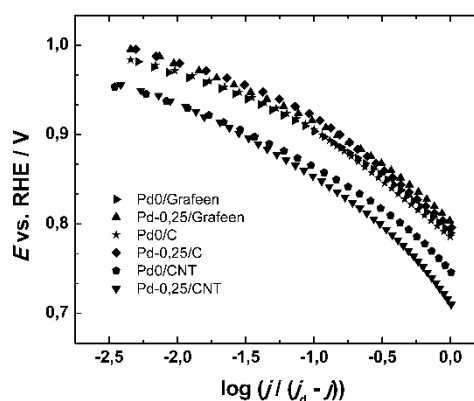
Katalüsaator	A_r (cm^2)	Tafeli tõus 0,95-0,9 V (mV)	Tafeli tõus 0,9-0,85V (mV)	$E_{1/2}$ (V)	SA 0,9 V juures (mA cm^{-2})
Pd-0,25/CNT	0,20	-69	-98	0,75	0,29
Pd0/CNT	0,08	-58	-80	0,78	0,59
Pd-0,25/C	0,85	-87	-127	0,81	0,27
Pd0/C	0,41	-78	-117	0,80	0,41
Pd-0,25/Grafeen	0,90	-75	-105	0,82	0,23
Pd0/Grafeen	0,59	-71	-103	0,82	0,27

Tabelis 2 on näha, et eriaktiivsused on suuremad 0 V juures sadestatud Pd/C katalüsaatoritel, selle põhjuseks võib olla madalamal potentsiaalil rohkemate väikeste Pd tsentrite teke, mis blokeeruvad OH^- ionide poolt. Tafeli tõusudelt on näha, et CNT-le sadestatud Pd käitub sarnaselt Pd nanoosakestele omades enamasti kahte tõusu, Pd/C tõusu väärtused on mõneti nihkes kirjanduses vaadeldud -60 ja -120 mV väärtused [55]. Tafeli tõusud on seotud pinna erineva oksüdeeritusega, kus -120 mV korral on pind puhas oksiidikihist ning -60 mV korral on pind täielikult oksiidikihi kaetud, mõlema tõusu väärtuse korral on reaktsioonikiirust limiteerivaks staadiumiks esimese elektroni aeglane üleminek O_2 molekulile [8,55]. Joonisel 9a toodud polarisatsioonikõveratel näha, et suurimat aktiivsust omavad grafeenile sadestatud Pd osakesed ja vähimat nanotorudele sadestatud pallaadium, joonisel 9b on esitatud vastavad Tafeli sõltuvused, mille tõusud madalama ja kõrgema ülepingeega alas on toodud tabelis 2.

a)



b)



Joonis 9. a) O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevatel katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. b) vastavad massiülekanne osas korregeeritud Tafeli sõltuvused erinevate Pd katalüsaatoritega 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Kokkuvõte

Käesolevas töös, kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit, uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist õhukestel galvaanvahetatud Pd kiledel ja suurepinnalistele süsinikmaterjalidele sadestatud pallaadiumkatalüsaatoritel aluselises keskkonnas.

Erinevate vahetatud vasekihtide korral oli energiadiispersiivse spektroskoopia meetodil mõõdetud vasepiik eristatav vaid 10 nm kile korral, samas röntgenfotoelektronspektroskoopia analüüsil esines piigi nihe kõikide kilepaksuste korral. Skaneeriva elektronmikroskoobiga kilede vaatlemisel polnud 2 nm kilepaksusel osakesed eristatavad, samas 5 nm kile korral moodustusid pinnale kuubikujulised 10-60 nm suurusel osakesed, 10 nm kilede korral oli pind kaetud ühtlase pallaadiumikihihiga.

Pallaadiumi sadestamisel erinevatele süsinikmaterjalidele uuriti neid skaneeriva elektronmikroskoobiga, mille kujutistest nähtus, et sadenemine toimub süsinikmaterjalide defektidel. Kasvavate osakeste kuju erines sõltuvalt kasutatavast süsinikmaterjalist, ning madalamal potentsiaalil sadestatud katalüsaatorite korral on märgata rohkem kasvutsentreid.

Hapniku elektrokeemiline redutseerumise uuringutest õhukestel kiledel on näha eriaktiivsuse kasvu kile paksenedes, mis tuleneb OH^- -ioonide tugevamast adsorptsioonist väiksematele osakestele. Rakendades pallaadiumikiledele Tafeli analüüsi oli näha, et reaktsioonimehhanism on sarnane kompaktse pallaadiumil täheldatuga.

Suurepinnalistele süsinikmaterjalidele sadestatud nanoosakeste puhul oli märgata, et defektide vähesuse tõttu süsiniknanotorudel sadeneb metall suuremate osakestena ja seetõttu on Pd pindala väiksem võrreldes teiste süsinikmaterjalidega. Tafeli analüüsil saadi sarnased tulemused pallaadiumi nanoosakestega, mis viitab sarnasele reaktsioonimehhanismile.

Oxygen electroreduction on galvanically exchanged palladium films and electrodeposited palladium nanoparticles on carbon nanomaterials

Madis Lüsi

Summary

The electrochemical reduction of oxygen has been studied on thin Cu films galvanically exchanged with palladium and electrodeposited Pd catalysts on different nanocarbon supports in alkaline solutions using the rotating disk electrode method.

With different PdCu layer thicknesses copper was only determined with energy dispersive X-ray spectroscopy for the 10 nm sacrificial layer thickness, while with X-ray photoelectron spectroscopy chemical shifts for Pd doublet are present for all thicknesses. Using scanning electron microscopy the surface morphology of PdCu electrodes was examined. With 2 nm sacrificial layer thickness no separate particles are visible, with 5 nm layer cubic particles with 10-60 nm size were formed and with 10 nm layer the surface of the electrode seems to be covered completely by Pd coating.

Scanning electron microscopy studies on electrodeposited palladium showed that the deposition appears to be favoured on carbon nanomaterial defects. The shape of Pd particles grown depended on the carbon material used, and there seemed to be more growth centres depositing at a lower potential.

Oxygen reduction studies on galvanically exchanged Pd showed increase in specific activity with increased layer thickness, which is related to stronger adsorption of hydroxide ions on the smaller particles. Palladium film electrodes were subjected to Tafel analysis, which showed that the reaction mechanism for the films is the same as for compact Pd electrodes.

Oxygen reduction studies on carbon materials showed that carbon nanotubes, which possessed least amount of defects, were mostly covered by large particles and thus had small electroactive surface areas. Tafel analysis showed similar reaction mechanisms to Pd nanoparticles on carbon support.

Kasutatud kirjandus

- [1] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495(2) (2001) 134-145.
- [2] R. Adzic, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp.197-242.
- [3] E. Antolini, Palladium in fuel cell catalysis, *Energy & Environmental Science* 2(9) (2009) 915-931.
- [4] L.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions – reduction of oxygen in the activation-controlled region, *Journal of the Electrochemical Society* 133(9) (1986) 1835-1839.
- [5] H. Erikson, A. Sarapuu, J. Solla-Gullon, K. Tammeveski, Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 780 (2016) 327-336.
- [6] M. Shao, Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2433-2444.
- [7] M. Nie, P.K. Shen, Z.D. Wei, Nanocrystalline tungsten carbide supported Au-Pd electrocatalyst for oxygen reduction, *Journal of Power Sources* 167(1) (2007) 69-73.
- [8] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pt and Pd in Alkaline Solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 156(3) (2009) B370-B376.
- [9] G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M.S. Kumar, K. Scott, Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 41(8) (2011) 925-937.
- [10] M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y. Xia, Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals, *Chemical Communications* 47(23) (2011) 6566-6568.
- [11] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies, *Journal of Physical Chemistry* 99(11) (1995) 3411-3415.

- [12] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Size-Dependent Activity of Palladium Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 156(5) (2009) B643-B649.
- [13] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis, *Journal of Physical Chemistry B* 109(30) (2005) 14433-14440.
- [14] W.J. Zhou, M. Li, O.L. Ding, S.H. Chan, L. Zhang, Y.H. Xue, Pd particle size effects on oxygen electrochemical reduction, *International Journal of Hydrogen Energy* 39(12) (2014) 6433-6442.
- [15] W. Ju, T. Bruelle, M. Favaro, L. Perini, C. Durante, O. Schneider, U. Stimming, Palladium Nanoparticles Supported on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Preparation, Reactivity and Stability, *ChemElectroChem* 2(4) (2015) 547-558.
- [16] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on the Low and High Index Planes of Palladium, *Journal of Physical Chemistry C* 113(29) (2009) 12625-12628.
- [17] A. Hitotsuyanagi, S. Kondo, M. Nakamura, N. Hoshi, Structural effects on the oxygen reduction reaction on n(111)-(100) series of Pd, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657(1-2) (2011) 123-127.
- [18] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, Enhanced electrocatalytic activity of cubic Pd nanoparticles towards the oxygen reduction reaction in acid media, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 734-737.
- [19] H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 513-518.
- [20] C.L. Lee, H.P. Chiou, C.R. Liu, Palladium nanocubes enclosed by (100) planes as electrocatalyst for alkaline oxygen electroreduction, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(5) (2012) 3993-3997.

- [21] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 59 (2012) 329-335.
- [22] A. Zadick, L. Dubau, A. Zalineeva, C. Coutanceau, M. Chatenet, When cubic nanoparticles get spherical: An Identical Location Transmission Electron Microscopy case study with Pd in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 48 (2014) 1-4.
- [23] M.A. Montiel, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, J. Solla-Gullón, Electrocatalysis on shape-controlled metal nanoparticles: Progress in surface cleaning methodologies, *Current Opinion in Electrochemistry* 1(1) (2017) 34-39.
- [24] H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on gold, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 691(0) (2013) 35-41.
- [25] K.K. Maniam, V. Muthuleumar, R. Chetty, Electrodeposition of dendritic palladium nanostructures on carbon support for direct formic acid fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(41) (2016) 18602-18609.
- [26] K.K. Maniam, R. Chetty, Electrodeposited Palladium Nanoflowers for Electrocatalytic Applications, *Fuel Cells* 13(6) (2013) 1196-1204.
- [27] M. Rezaei, S.H. Tabaian, D.F. Haghshenas, Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite, *Electrochimica Acta* 59 (2012) 360-366.
- [28] D. Xu, X.H. Yan, P. Diao, P.G. Yin, Electrodeposition of Vertically Aligned Palladium Nanoneedles and Their Application as Active Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering, *Journal of Physical Chemistry C* 118(18) (2014) 9758-9768.
- [29] S. Salome, R. Rego, A. Querejeta, F. Alcaide, M.C. Oliveira, An electrochemical route to prepare Pd nanostructures on a gas diffusion substrate for a PEMFC, *Electrochimica Acta* 106 (2013) 516-524.
- [30] M. Rezaei, S.H. Tabaian, D.F. Haghshenas, The Role of Electrodeposited Pd Catalyst Loading on the Mechanisms of Formic Acid Electro-Oxidation, *Electrocatalysis* 5(2) (2014) 193-203.

- [31] K. Maniam, R. Chetty, Electrochemical synthesis of palladium dendrites on carbon support and their enhanced electrocatalytic activity towards formic acid oxidation, *Journal of Applied Electrochemistry* 45(9) (2015) 953-962.
- [32] S.M. Alia, K. Jensen, C. Contreras, F. Garzon, B. Pivovar, Y.S. Yan, Platinum Coated Copper Nanowires and Platinum Nanotubes as Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Acs Catalysis* 3(3) (2013) 358-362.
- [33] N. Jung, Y. Sohn, J.H. Park, K.S. Nahm, P. Kim, S.J. Yoo, High-performance PtCu_x@Pt core-shell nanoparticles decorated with nanoporous Pt surfaces for oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis B-Environmental* 196 (2016) 199-206.
- [34] X. Wang, L.J. Zhang, H.Y. Gong, Y.L. Zhu, H.H. Zhao, Y. Fu, Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reduction and methanol oxidation reactions, *Electrochimica Acta* 212 (2016) 277-285.
- [35] A. Sarkar, A. Manthiram, Synthesis of Pt@Cu Core-Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt⁴⁺ Ions and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C* 114(10) (2010) 4725-4732.
- [36] S.R. Brankovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces, *Surface Science* 474(1-3) (2001) L173-L179.
- [37] R.R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, M. Shao, J.X. Wang, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, J.A. Valerio, F. Uribe, Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts, *Topics in Catalysis* 46(3-4) (2007) 249-262.
- [38] E.J. Coleman, A.C. Co, Galvanic displacement of Pt on nanoporous copper: An alternative synthetic route for obtaining robust and reliable oxygen reduction activity, *Journal of Catalysis* 316 (2014) 191-200.
- [39] C.X. Xu, Y. Zhang, L.Q. Wang, L.Q. Xu, X.F. Bian, H.Y. Ma, Y. Ding, Nanotubular Mesoporous PdCu Bimetallic Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction, *Chemistry of Materials* 21(14) (2009) 3110-3116.
- [40] L. Xiong, Y.X. Huang, X.W. Liu, G.P. Sheng, W.W. Li, H.Q. Yu, Three-dimensional bimetallic Pd-Cu nanodendrites with superior electrochemical performance for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta* 89 (2013) 24-28.

- [41] J.H. Shim, J. Kim, C. Lee, Y. Lee, Porous Pd Layer-Coated Au Nanoparticles Supported on Carbon: Synthesis and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Acid Media, *Chemistry of Materials* 23(21) (2011) 4694-4700.
- [42] S.M. Alia, K. Duong, T. Liu, K. Jensen, Y. Yan, Palladium and Gold Nanotubes as Oxygen Reduction Reaction and Alcohol Oxidation Reaction Catalysts in Base, *ChemSusChem* 7(6) (2014) 1739-1744.
- [43] N.N. Kariuki, X.P. Wang, J.R. Mawdsley, M.S. Ferrandon, S.G. Niyogi, J.T. Vaughey, D.J. Myers, Colloidal Synthesis and Characterization of Carbon-Supported Pd-Cu Nanoparticle Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Chemistry of Materials* 22(14) (2010) 4144-4152.
- [44] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49(12) (2011) 4031-4039.
- [45] K. Jukk, N. Kongi, L. Matisen, T. Kallio, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped graphene nanosheets, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 206-212.
- [46] H. Erikson, A. Sarapuu, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen Electroreduction on Electrodeposited PdAu Nanoalloys, *Electrocatalysis* 6(1) (2015) 77-85.
- [47] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S.F. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An Oxygen Reduction Study of Graphene-Based Nanomaterials of Different Origin, *Catalysts* 6(7) (2016) 108.
- [48] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochimica Acta* 53(26) (2008) 7583-7598.
- [49] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- [50] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [51] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochimica Acta* 12(3) (1967) 287-297.

- [52] H. Erikson, A. Kasikov, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, A. Sarapuu, Oxygen reduction on Nafion-coated thin-film palladium electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 652 (2011) 1-7.
- [53] M.H. Shao, J. Odell, M. Humbert, T.Y. Yu, Y.N. Xia, Electrocatalysis on Shape-Controlled Palladium Nanocrystals: Oxygen Reduction Reaction and Formic Acid Oxidation, *Journal of Physical Chemistry C* 117(8) (2013) 4172-4180.
- [54] L.M. Vracar, D.B. Sepa, A. Damjanovic, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions – potential dependent adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction, *Journal of the Electrochemical Society* 136(7) (1989) 1973-1977.
- [55] M. Lüsi, H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Oxygen reduction reaction on carbon-supported palladium nanocubes in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 64 (2016) 9-13.
- [56] H. Erikson, M. Lüsi, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Oxygen electroreduction on carbon-supported Pd nanocubes in acid solutions, *Electrochimica Acta* 188 (2016) 301-308.

Tänuavaldus

Tänan oma juhendajaid Heiki Eriksoni ja Kaido Tammeveskit. Maido Merisalu SEM-i mõõtmiste eest. Aarne Kasikov vase sadestamise eest. Leonard Matisen XPS mõõtmiste eest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Madis Lüsi

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
“Hapniku elektrokeemiline redutseerumine galvaaniliselt vahetatud pallaadiumkiledel ja suurepinnalistele süsinikmaterjalidele elektrosadestatud pallaadiumi nanoosakestel”,

mille juhendajad on Heiki Erikson, Kaido Tammeveski.

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 22.05.17